

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184828

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/66  
G01N 1/28  
G01N 23/225  
G01N 27/62  
H01J 49/04

(21)Application number : 2000-385395

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 19.12.2000

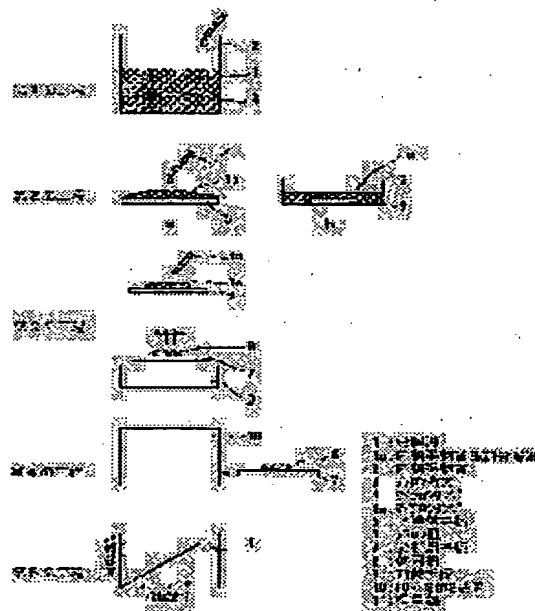
(72)Inventor : HIRANO NORIKO

## (54) METHOD OF ANALYZING METALLIC IMPURITIES IN SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of analyzing metallic impurities in a level of  $10^7$  to  $10^8$  atoms/cm<sup>2</sup> which is requested for regulating the cleanness of a semiconductor device, in a test of a semiconductor substrate with good accuracy simultaneously with the analysis of multi-elements.

**SOLUTION:** A semiconductor substrate is treated with a decomposed liquid with a component not being contained in the substrate as its internal standard substance, the decomposed liquid treating the substrate is evaporated on a substrate for analysis and the component evaporated on the substrate for analysis is analyzed by a flight time type secondary ion mass analytical device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184828

(P2002-184828A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/66		H 0 1 L 21/66	N 2 G 0 0 1
G 0 1 N 1/28		G 0 1 N 23/225	2 G 0 5 2
23/225		27/62	K 4 M 1 0 6
27/62			V 5 C 0 3 8

H 0 1 J 49/04

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-385395(P2000-385395)

(22) 出願日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 平野 則子

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

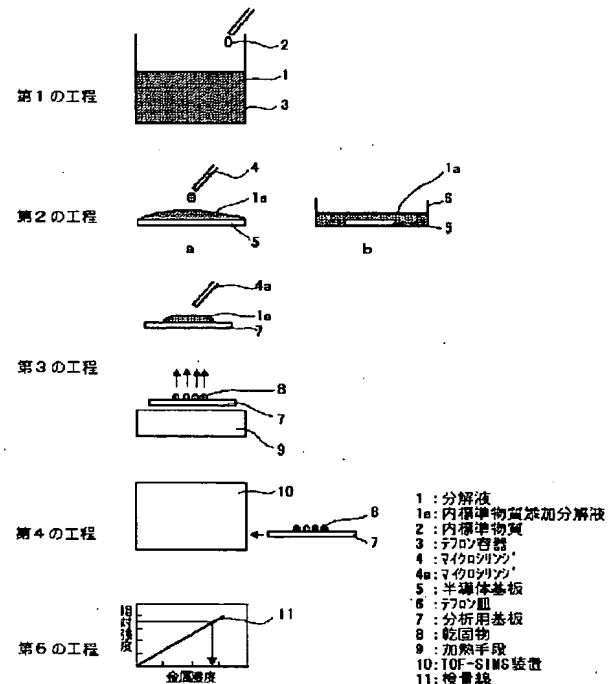
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板の金属不純物の分析方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの清浄度管理で要求される  $10^7 \sim 10^8$  atoms/cm<sup>2</sup> レベルの金属不純物を、多元素同時に精度良く分析する分析法を提供する。

【解決手段】 半導体基板に含まれない成分を内標準物質として添加した分解液により半導体基板を処理し、前記半導体基板を処理した分解液を分析用基板上で乾固し、前記分析用基板上で乾固した成分を飛行時間型二次イオン質量分析装置により分析する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板に含まれない成分を内標準物質として添加した分解液により半導体基板を処理する工程と、前記半導体基板を処理した分解液を分析用基板上で乾固する工程と、前記分析用基板上で乾固した成分を飛行時間型二次イオン質量分析装置により分析する工程とを備えたことを特徴とする半導体基板の金属不純物の分析方法。

【請求項2】 分解液に添加する内標準物質が、イットリウム、ロジウム、ツリウムまたはルテチウムであることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の金属不純物の分析方法。

【請求項3】 分解液が、フッ酸、硝酸、塩酸、過酸化水素、硫酸およびアンモニアの少なくとも1種類の水溶液からなることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体基板の金属不純物の分析方法。

【請求項4】 分析用基板が、シリコン基板であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体基板の金属不純物の分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飛行時間型二次イオン質量分析法による、半導体基板中または半導体基板表面に含まれる金属不純物の分析方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化・高性能化に伴い、絶縁膜や半導体膜層に微量のNa、Al、Fe、Cu等の金属不純物が含まれても、酸化膜耐圧不良やリーク電流の増大等、素子に致命的な影響を及ぼし、製品歩留まりを大きく左右する状況になっている。このため、製造工程の清浄度管理が非常に重要であり、清浄度管理に用いる金属不純物の分析法には、 $10^7 \sim 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ レベルの検出感度が要求される。また、各種の金属不純物が半導体デバイスに影響を及ぼすため、各種の元素を分析する必要があり、各元素ごとの分析では、分析に多くの時間を要するので、多元素を同時に分析できることも要求されている。

【0003】現在、半導体基板中および半導体基板表面に含まれる超微量の金属不純物を分析する各種の方法が提案されており、中でも特開平9-26401号公報には、多元素を同時に高感度で分析する方法が開示されている。この特開平9-26401号公報に開示されている方法は、半導体薄膜および半導体基板を分解液により分解した後、分析用基板上で前記分解液を気化させて、半導体基板薄膜および基板の不純物を濃縮乾固し、この濃縮乾固された不純物を全反射蛍光X線分光分析法 (Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, (TREX)) により分析するものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記従来のTREXに

よる半導体基板中および半導体基板表面に含まれる金属不純物を分析する方法では、検出感度が $10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ レベルと、現在、半導体デバイスの清浄度管理に用いられる金属不純物の分析に要求される検出感度レベルの $10^7 \sim 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ より低いという問題があった。

また、TREXでは、分析用基板としてシリコン基板を用いた場合、NaやAlなどの金属が分析できず、NaやAlなどの金属を分析するには、分析用基板にアモルファスカarbon基板を用いる必要があり、分析する金属により、分析用基板を使い分けなければならないという問題があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の半導体基板の金属不純物の分析法は、半導体基板に含まれない成分を内標準物質として添加した分解液により半導体基板を処理する工程と、前記半導体基板を処理した分解液を分析用基板上で乾固する工程と、前記分析用基板上で乾固した成分を飛行時間型二次イオン質量分析装置により分析する工程とを備えたことである。

【0006】本発明の第2の半導体基板の金属不純物の分析法は、第1の半導体基板の金属不純物の分析法において、分解液に添加する内標準物質が、イットリウム、ロジウム、ツリウムまたはルテチウムであることである。

【0007】本発明の第3の半導体基板の金属不純物の分析法は、第1または2の半導体基板の金属不純物の分析法において、分解液が、フッ酸、硝酸、塩酸、過酸化水素、硫酸およびアンモニアの少なくとも1種類の水溶液からなることである。

【0008】本発明の第4の半導体基板の金属不純物の分析法は、第1ないし3のいずれかの半導体基板の金属不純物の分析法において、分析用基板が、シリコン基板であることである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は、本発明の実施の形態1に係る半導体基板中または半導体基板表面に含まれる金属不純物の分析法を模式的に示す工程図である。図1において、1は分解液、1aは内標準物質を添加した分解液、2は内標準物質、3はテフロン（登録商標）容器、4、4aはマイクロシリンジ、5は半導体基板、6はテフロン皿、7は分析用基板、8は乾固物、9は加熱手段、10は飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS装置)、11は検量線である。

【0010】まず、図1に示す第1の工程では、テフロン容器3に採取した分解液1に、内標準物質2として、 $10 \sim 100 \text{ ppb}$ の半導体基板5中に不純物として含まれない成分を添加する。内標準物質2としては、例えば、イットリウム (Y)、ロジウム (Rh)、ツリウム (Tm) またはルテチウム (Lu) があげられる。分解

液1としては、フッ酸、硝酸、塩酸、過酸化水素、硫酸およびアンモニアの単体あるいは混合の水溶液が用いられる。半導体基板5表面に含まれる金属不純物を分析する場合、分解液1としては、例えば、0.05～6.0重量%のフッ酸、過酸化水素、塩酸、硫酸またはアンモニアの単体または混合の水溶液が用いられる。また、半導体基板5中の金属不純物を分析する場合は、分解液1としては、例えば、0.01～10重量%のフッ酸と25～68重量%の硝酸との混合水溶液が用いられる。

【0011】次に、図1に示す第2の工程では、第1の工程で内標準物質2を添加した分解液1aを用いて、半導体基板5中の不純物を分解溶解させて回収する。半導体基板5表面に含まれる金属不純物の分析では、第2の工程のaに示すように、半導体基板5表面にマイクロシリンジ4を用い50～150 $\mu$ lの分解液1aを滴下し、次いで走査し、半導体基板5表面上の金属不純物を分解溶解させる。半導体基板5中の金属不純物を分析するには、第2の工程のbに示すように、5～15mlの分解液1aをテフロン皿6に採取し、この分解液1aに半導体基板5を浸漬し溶解する。

【0012】次に、図1に示す第3の工程では、第2の工程のaの処理をした半導体基板5上の分解液1a、または、第2の工程のbの処理をしたテフロン皿6の所定量の分解液1aを、マイクロシリンジ4aで採取し、分析用基板7に移動させる。加熱手段9により分析用基板7上の分解液1aを加熱、乾固させ、不純物を含有した乾固物8を得る。本実施の形態では、分析用基板7として、予めフッ酸および過酸化水素水で表面を清浄化したシリコン基板の小片を用いる。分解液1aを乾固させる加熱温度としては、90～150℃程度が好ましい。

【0013】次に、図1に示す第4の工程では、第3の工程で分析用基板7上に得られた不純物を含む乾固物8を飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS装置）10で分析し、金属不純物の二次イオン強度を得る。それと、得られた各金属不純物の二次イオン強度を、内標準物質の二次イオン強度で規格化し、各金属不純物の二次イオン相対強度を算出する。

【0014】次に、図1に示す第5の工程では、既知量の金属と内標準物質2とを添加した分解液の標準試料および内標準物質2のみを添加した分解液のブランク試料を、第3の工程の処理を行い分析基板上に各々の乾固物を得る。次に、これら乾固物について第4の工程の処理を行い、既知濃度の各金属の二次イオン相対強度を求め、各金属の検量線11を作成する。そして、この得られた検量線11を用い、各金属不純物の二次イオン相対強度から、各金属不純物の濃度を定量する。

【0015】

【実施例】実施例1. 本発明の効果を検証するため、表面を洗浄処理し不純物を除去した半導体基板を、既知濃度の金属不純物を含有する処理液で汚染処理して調製し

た被分析試料についての分析例を示す。第1の工程として、内標準物質2として10ppbのRhを添加した、1.0重量%フッ酸と1.0重量%過酸化水素とを含有する水溶液を、分解液1として調製する。第2の工程として、内標準物質を含有する分解液1aの100 $\mu$ lを、前記被分析試料の半導体基板5上に滴下、走査し、半導体基板5表面上に存在する金属不純物を分解溶解する。第3の工程として、この金属不純物を含有する分解液1aをマイクロシリンジ4aで回収し、表面を清浄化した分析用シリコン基板7上に滴下する。この分解液1aの液滴を載置した分析用シリコン基板7を120℃で加熱し、液滴を蒸発、乾固し、金属不純物を含有する乾固物8を得る。

【0016】第4の工程として、金属不純物を含有する乾固物8を載置した分析用シリコン基板7を、TOF-SIMSの分析装置10にセットし、金属不純物を分析する。得られた各金属不純物の二次イオン強度を、内標準物質であるRhの二次イオン強度で規格化し、各金属不純物の二次イオン相対強度を求める。第5の工程として、予め既知濃度の金属を含有した分解液の標準試料を用いて求めた二次イオン相対強度と金属濃度との検量線11から、各金属不純物の濃度を求め表1に示した。表1には、金属不純物の代表的なものとして、Na、Al、Fe、NiおよびCuを示した。表1から明らかに、多元素が同時に検出でき、しかも、分析用基板7にシリコン基板を用いてもNaとAlとが分析できる。また、内標準物質を用いているので、分析用基板の表面の影響を除くことができ、バラツキのない測定が可能になり、半導体デバイスの清浄度管理で要求される $10^7 \sim 10^8$ atoms/cm<sup>2</sup>レベルの金属不純物が精度良く検出できる。

【0017】実施例2. ～4. 分解液に添加する内標準物質を実施例1のRhに替えて、10ppbのY、TmまたはLuを用いた以外、実施例1と同様にして、前記被分析試料である半導体基板表面上の金属不純物を分析した。検出されたNa、Al、Fe、NiおよびCuの各金属濃度レベルを表1に示す。表1から明らかに、多元素が同時に検出でき、半導体デバイスの清浄度管理で要求される $10^7 \sim 10^8$ atoms/cm<sup>2</sup>レベルの金属不純物が精度良く検出できる。

【0018】比較例1. 内標準物質を含有しない1重量%のフッ酸と1重量%の過酸化水素との混合水溶液の分解液1を用いた以外、実施例1と同様にして、前記被分析試料である半導体基板表面上の金属不純物を分析し、その結果を表1に示す。本比較例では、内標準物質を用いていないので、各金属の二次イオン強度から、各金属の濃度を求めた。表1から明らかに、半導体基板の汚染量に対し分析結果はバラツキが大きく、精度の良い分析ができなかった。これは、分析用基板の表面の影響によると考えられる。

【0019】実施例5. ～7. 分解液を1重量%のフッ酸と1重量%の過酸化水素との混合水溶液に替えて、表2の実施例5～7に示すものを用いた以外、実施例1と同様にして、前記被分析試料である半導体基板表面上の金属不純物を分析した。検出されたNa、Al、Fe、NiおよびCuの各金属濃度レベルを表2に示す。表2から明らかなように、多元素が同時に検出でき、半導体デバイスの清浄度管理で要求される $10^7 \sim 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ レベルの金属不純物が精度良く検出できる。

【0020】実施例8. 分解液として、1重量%のフッ酸と1重量%の過酸化水素との混合水溶液に替えて、0.05重量%のフッ酸と35重量%の硝酸との混合水溶液を用い、前記被分析試料である汚染した半導体基板を溶解した後、第3の工程として、この金属不純物を含

有する分解液1aをマイクロシリンジ4aで所定量採取し、表面を清浄化した分析用シリコン基板7上に滴下する。この分解液1aの液滴を載置した分析用シリコン基板7を $140^\circ\text{C}$ で加熱し、液滴を蒸発、乾固し、金属不純物を含有する乾固物8を得る。次に、実施例1と同様の、第4と第5との工程により、半導体基板中の金属不純物を分析した。検出されたNa、Al、Fe、NiおよびCuの各金属濃度レベルを表2に示す。表2から明らかなように、多元素が同時に検出でき、半導体デバイスの清浄度管理で要求される $10^7 \sim 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ レベルの金属不純物が精度良く検出できる。

【0021】

【表1】

単位:  $\text{atoms/cm}^2$

実施例	内標準物質	金属不純物				
		Na	Al	Fe	Ni	Cu
1	Rh	$3 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$4 \times 10^7$	$7 \times 10^7$	$6 \times 10^7$
2	Y	$6 \times 10^8$	$3 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^8$
3	Tm	$2 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$5 \times 10^7$	$6 \times 10^7$
4	Lu	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$6 \times 10^7$	$9 \times 10^7$
比較例1	なし	$2 \times 10^9$	$6 \times 10^8$	$5 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^8$
*汚染量		$2 \times 10^8$	$1 \times 10^8$	$5 \times 10^7$	$5 \times 10^7$	$5 \times 10^7$

分解液: 1重量%のフッ酸と1重量%過酸化水素との混合水溶液

\*汚染量: 実施例1～4と比較例1との被分析試料表面の金属不純物濃度

【表2】

【0022】

単位:  $\text{atoms/cm}^2$

実施例	分解液	金属不純物				
		Na	Al	Fe	Ni	Cu
5	1wt% HF 水溶液	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$4 \times 10^7$	$7 \times 10^7$	$2 \times 10^7$
6	4wt% HCl + 5% $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液	$3 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$4 \times 10^7$	$7 \times 10^7$	$3 \times 10^7$
7	3wt% $\text{NH}_3$ + 5% $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液	$3 \times 10^8$	不検出	$3 \times 10^7$	$7 \times 10^7$	$6 \times 10^7$
8	0.05% HF + 35% $\text{HNO}_3$ 水溶液	$3 \times 10^8$	$2 \times 10^8$	$5 \times 10^7$	$7 \times 10^7$	$6 \times 10^7$

HF: フッ酸、HCl: 塩酸、 $\text{H}_2\text{O}_2$ : 過酸化水素、 $\text{HNO}_3$ : 硝酸 wt%: 重量%

【0023】

【発明の効果】本発明の第1の半導体基板の金属不純物の分析方法は、半導体基板に含まれない成分を内標準物質として添加した分解液により半導体基板を処理する工程と、前記半導体基板を処理した分解液を分析用基板上で乾固する工程と、前記分析用基板上で乾固した成分を飛行時間型二次イオン質量分析装置により分析する工程とを備えたことであり、多元素が同時に検出でき、しかも、分析用基板上にシリコン基板を用いてもNaとAlとが分析できる。また、分析用基板表面の影響を除くことができるので、バラツキのない測定が可能になり、半導体デバイスの清浄度管理で要求される $10^7 \sim 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ レベルの金属不純物が検出できる。

【0024】本発明の第2の半導体基板の金属不純物の分析方法は、第1の半導体基板の金属不純物の分析方法において、分解液に添加する内標準物質が、イットリウム、ロジウム、ツリウムまたはルテチウムであることであり、多元素が同時に検出でき、しかも、分析用基板上にシリコン基板を用いてもNaとAlとが分析できる。また、検量線作成が容易であり、分析用基板表面の影響を除くことができるので、バラツキのない測定が可能になり、半導体デバイスの清浄度管理で要求される $10^7 \sim 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ レベルの金属不純物が検出できる。

【0025】本発明の第3の半導体基板の金属不純物の分析方法は、第1または2の半導体基板の金属不純物の分析方法において、分解液が、フッ酸、硝酸、塩酸、過

酸化水素、硫酸およびアンモニアの少なくとも1種類の水溶液からなることであり、半導体基板の金属不純物を容易に溶解回収できる。

【0026】本発明の第4の半導体基板の金属不純物の分析方法は、第1ないし3のいずれかの半導体基板の金属不純物の分析方法において、分析用基板が、シリコン基板であることであり、分解液の蒸発、乾固が容易で、飛行時間型二次イオン質量分析方法で、金属不純物を分析するのに適している。

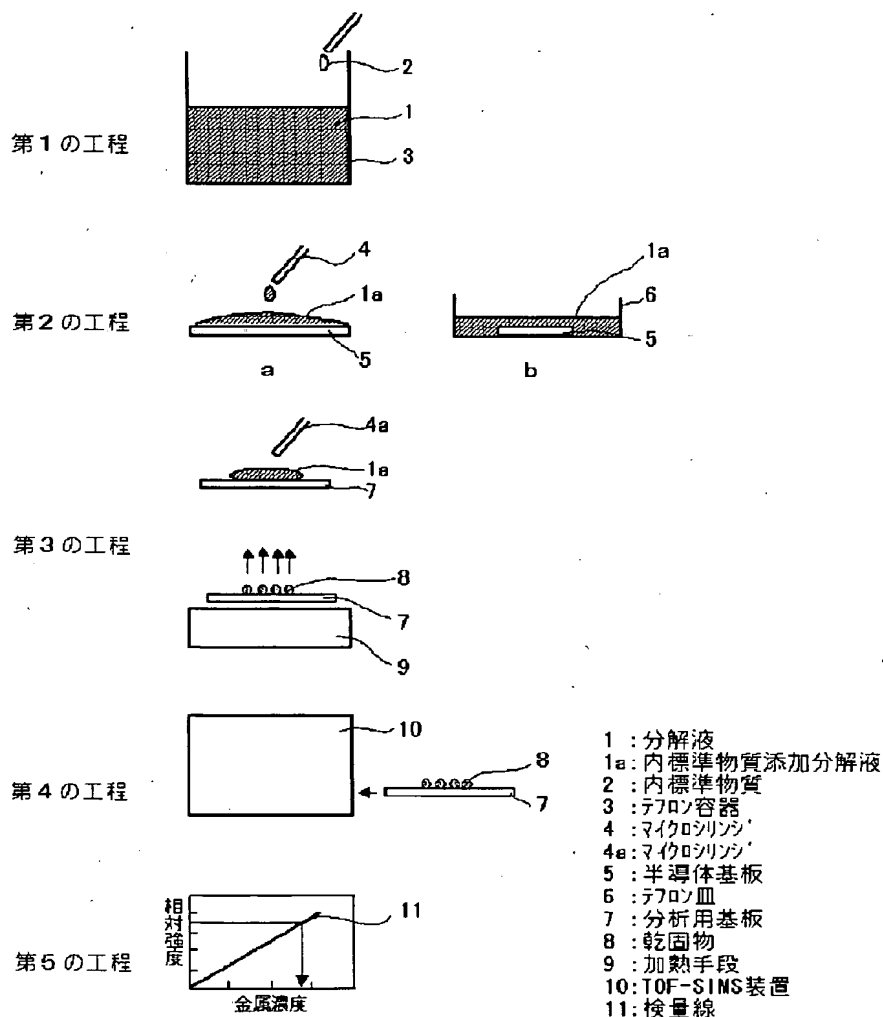
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係る半導体基板中または半導体基板表面に含まれる金属不純物の分析方法を模式的に示す工程図である。

【符号の説明】

1 分解液、1a 内標準物質を添加した分解液、2 内標準物質、3 テフロン容器、4、4a マイクロシリンジ、5 半導体基板、6 テフロン皿、7 分析用基板、8 乾固物、9 加熱手段、10 飛行時間型二次イオン質量分析装置（TOF-SIMS装置）、11 検量線。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H01J 49/04

識別記号

FI

G01N 1/28

テーマコート\* (参考)

X

F ターム (参考) 2G001 AA05 BA06 CA05 EA04 GA01  
GA02 JA12 KA01 LA11 MA05  
NA05 NA06 NA10 NA13 NA17  
RA02 RA03 RA20 SA12  
2G052 AA13 AB27 AC28 AD12 FD09  
GA24  
4M106 AA01 BA03 BA12 CB01 DH01  
DH11 DH55 DH60  
5C038 EE02 EE03 EF25 EF26